



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248 511

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21. 11. 83
(21) PV 8649-83

(51) Int. Cl.

G 01 N 27/26

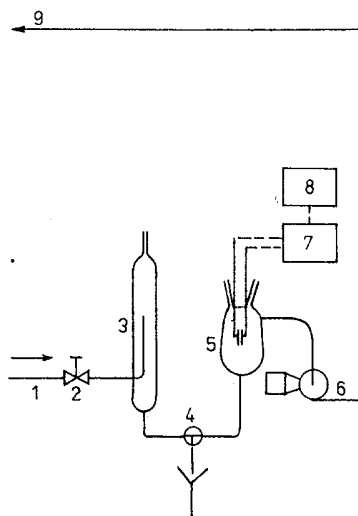
(40) Zveřejněno 17. 07. 86
(45) Vydáno 01. 07. 88

(75)
Autor vynálezu

MINÁRIK MILAN ing. CSc.,
KOMERS RADKO ing., CSc., PRAHA

(54) Způsob měření stupně konverze hydroxidu sodného nebo draselného v roztoku na uhličitán při absorpci oxidu uhličitého

Způsob měření stupně konverze hydroxidu sodného nebo draselného v roztoku na uhličitán při absorpci oxidu uhličitého obsaženého v plynu přicházejícím s tímto roztokem pomocí konduktometru spočívající v tom, že měřený roztok hydroxidu z absorpčního zařízení se odvětvuje přes separátor bublin do konduktometrické cely, kde se průtokem mezi dvěma platinovými elektrodami potaženými platinovou černí měří elektrolytická vodivost roztoku a odtud se roztok odvádí přepadem zpět pomocí čerpadla do absorpčního zařízení, přičemž počáteční hodnota koncentrace hydroxidu v roztoku, která je jen přibližně známá a pohybuje se v rozmezí poloviny řádu, se pomocí kalibračního potenciometru nebo jiného ovládacího prvku konduktometru nastaví při každém měření vždy na stejnou výchozí číselnou hodnotu vodivosti a stupeň konverze hydroxidu na uhličitán se pak odečte z kalibračního grafu zkonstruovaného jednou pro jakoukoliv diskrétní počáteční koncentraci hydroxidu lišící se maximálně o půl řádu od všech počátečních koncentrací souboru měření, pro které má být kalibrace.



Vynález se týká způsobu měření stupně konverze hydroxidu sodného nebo draselného v roztoku na uhličitán při absorpci oxidu uhličitého.

Dosavadní způsoby zjišťování stupně přeměny alkalických hydroxidů v roztoku na uhličitany při pohlcování oxidu uhličitého jsou jak kontinuální, tak i diskontinuální. V prvním případě se používá postupů klasické odměrné analýzy nebo instrumentální analýzy. V druhém případě téměř výlučně postupů instrumentální analýzy. Ty jsou většinou založeny na principu měření změn elektrolytické vodivosti původního roztoku, k nimž dochází v důsledku chemické reakce.

Nevýhodou diskontinuálního postupu, který je spojen s odběrem vzorků, je značná pracnost; u vodivostních metod, což platí i pro kontinuální postupy, je potřeba používat kalibrace pomocí roztoků o známé koncentraci určovaných komponent.

Způsob měření stupně konverze hydroxidu sodného nebo draselného v roztoku na uhličitán při absorpci oxidu uhličitého podle vynálezu, založený na konduktometrii, odstraňuje uvedené nevýhody dosavadního stavu techniky. Je jednoduchý a spolehlivý, nevyžaduje kalibraci pomocí roztoků o známé koncentraci stanovených látek a zejména poskytuje úplnou informaci o celém průběhu reakce, která je snadno převoditelná do strojové formy prezentace výsledků.

Podstatou vynálezu je způsob měření stupně konverze hydroxidu sodného nebo draselného v roztoku na uhličitán při absorpci oxidu uhličitého obsaženého v plynu přicházejícím do kontaktu s tímto roztokem pomocí konduktometru spočívající v tom, že měřený roztok hydroxidu z absorpčního zařízení se odvětvuje přes separátor bublin do konduktometrické cely, kde se průtokem mezi dvěma platinovými elektrodami potaženými platinovou černí měří

elektrolytická vodivost roztoku a odtud se roztok odvádí přepadem zpět pomocí čerpadla do absorpčního zařízení, přičemž počáteční hodnota koncentrace hydroxidu v roztoku, která je jen přibližně známa a pohybuje se v rozmezí poloviny řádu se pomocí kalibračního potenciometru nebo jiného ovládacího prvku konduktometru nastaví při každém měření vždy na stejnou výchozí číselnou hodnotu vodivosti a stupeň konverze hydroxidu na uhličitán se pak odečte z kalibračního grafu zkonstruovaného jednou pro jakoukoli diskrétní počáteční koncentraci hydroxidu lišící se maximálně o půl řádu od všech počátečních koncentrací souboru měření, pro které má být kalibrace. Po odečtení poslední měřené hodnoty se roztok hydroxidu dále sytí oxidem uhličitým konstantní rychlostí při současném zaznamenávání časového průběhu signálu konduktometru a zlom na zaznamenávané křivce vodivosti, odpovídající 100 % konverzi se potom spojí pomocí přímky s počátečním čtením konduktometru, které odpovídá 0 % konverze a celý tento interval se potom lineárně interpoluje, čímž je kalibrace určena i bez kalibračních standardů.

Vynález je blíže vysvětlen následujícím příkladem, zabracujícím uspořádání aparatury, teoretické odvození vztahů a reálný záznam z detektoru:

Příklad

Na obr. 1 je vyobrazena aparatura, kde je část analyzované kapaliny přiváděna samospádem z reaktoru trubicí 1 přes brzdicí člen (kohout, tlačka) 2 do odlučovače bublinek 3 a dále přes dvojcenný kohout 4 do vodivostní nádoby 5, odtud je přepadající kapalina přetlačována čerpadlem 6 zpět do reaktoru odváděcí trubicí 2. Při spuštění čerpadle 6 je třeba zvolit vertikální polohu nádoby 3 a škrcení tlačkou 2 tak, aby průtok vodivostní celou 5 byl adekvátní přípustnému zpoždění odezvy analyzátoru (v našem případě byl průtok přibližně 300 ml/min a zpoždění < 5 sec). Vstup zapisovače 8 je připojen na konektorový výstup konduktometru 7 a rozsah zapisovače je 0,5 mV, při posunu nuly o několik rozsahů. Po spuštění průtoku analyzované kapaliny analyzátozem před začátkem sycení louhu kyslíčným uhličitým v reaktoru se na konduktometru zvolí vhodný rozsah vodivosti, příslušný použité vstupní koncentraci hydroxidu sodného a knoflíkem "kalibrace" se nastaví ručkový indikátor na maximální hodnotu stupnice vodivosti. Potom se přepínačem nuly na zapisovači na-

staví počáteční poloha písátka na horní okraj rozsahu a přístroj je připraven k měření. Po skončeném pokusu se analyzátor propláche vodou, zředěnou kyselinou chlorovodíkovou (1 %) a opět vodou za pomoci vypouštěcího kohoutu 4.

Měření koncentrace kysličníku uhličitého v kapalně fázi je založeno na lineárním průběhu vodivosti roztoku louhu při syčení kysličníkem uhličitým a na předpokladu lineární koncentrační závislosti vodivosti roztoků hydroxidu sodného zreagovaných do různého stupně s CO_2 v určitém konc. oboru. Uvedené předpoklady lze vyjádřit rovnicemi:

$$k_1(N_x) = x k_1(N_1) \quad (1)$$

pro oblast reakce $\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$

a

$$k_2(N_x) = x k_2(N_1) \quad (2)$$

pro oblast reakce $\text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{NaHCO}_3$

kde k_1 je specifická vodivost roztoku o určité koncentraci NaOH a Na_2CO_3 o celkové normalitě N_x a N_1 je normalita jiného roztoku o stejném poměru koncentrací NaOH a Na_2CO_3 a k_2 je specifická vodivost roztoku o určité koncentraci NaHCO_3 a Na_2CO_3 roztoku o celkové normalitě N_x . Potom lze kalibrační přímku, sestavenou pro normalitu vstupního louhu N_1 , použít pro každou počáteční koncentraci NaOH N_x , pokud změnou rozsahu konduktometru se nastaví vždy stejná výchozí hodnota indikátoru konduktometru. Univerzální lineární kalibrace však platí pouze za předpokladu analogického stechiometrického průběhu reakcí, tzn. počáteční bod kalibrační přímky je roztok čistého NaOH libovolné normality N_x a koncový bod kalibrační přímky je identický roztok, ve kterém byl veškerý původní NaOH převeden na Na_2CO_3 beze změny normality N_x . Pokud při měření obsahuje vstupní lough zanedbatelné množství Na_2CO_3 , platí pro průběh reakce kalibrační přímka. Jestliže však obsah karbonátu dosáhne významnější hodnoty, nelze použít kalibrační přímku a je třeba provést vlastní kalibraci, což prakticky znamená nalezení hodnoty pro koncový bod (samotný Na_2CO_3). Tuto hodnotu lze snadno zjistit i v průběhu měřeného pokusu tak, že po skončeném měření se nechá konstantní rychlostí sytit dále roztok oxidem uhličitým, až se vysytí veškerý zbylý lough, což se projeví zlomem na vodivostní

přímce. Tento bod spolu s počátečním bodem na začátku měření určuje kalibrační přímku v jednotkách 0 až 100 % vysycení počátečního louhu oxidem uhličitým.

Na obr. 2 je reálný záznam signálu konduktometrického monitoru při sledování průběhu absorpce oxidu uhličitého v roztoku louhu v probublávaném reaktoru při dvou vstupních koncentracích louhu. Ze strmosti těchto reálných křivek lze také odhadnout, jak velká vzniká chyba odebráním vzorků k diskontinuální analýze. Obr. 3 potom dokumentuje oprávněnost použitých aproximací pro koncentrační rozmezí 0,2 až 0,9 N NaOH při různých experimentálních podmínkách absorpce. Současně však ukazuje, že tento princip detekce je využitelný pouze pro první fázi reakce, neboť přechod karbonátu na bikarbonát je provázen malou, analyticky nepoužitelnou, změnou vodivosti. Rozptyl bodů kolem kalibrační přímky nelze ztotožňovat s chybou monitoru, protože přesnost měření stadia reakce odebráním vzorků k titračnímu stanovení je pravděpodobně menší než přesnost konduktometrické detekce.

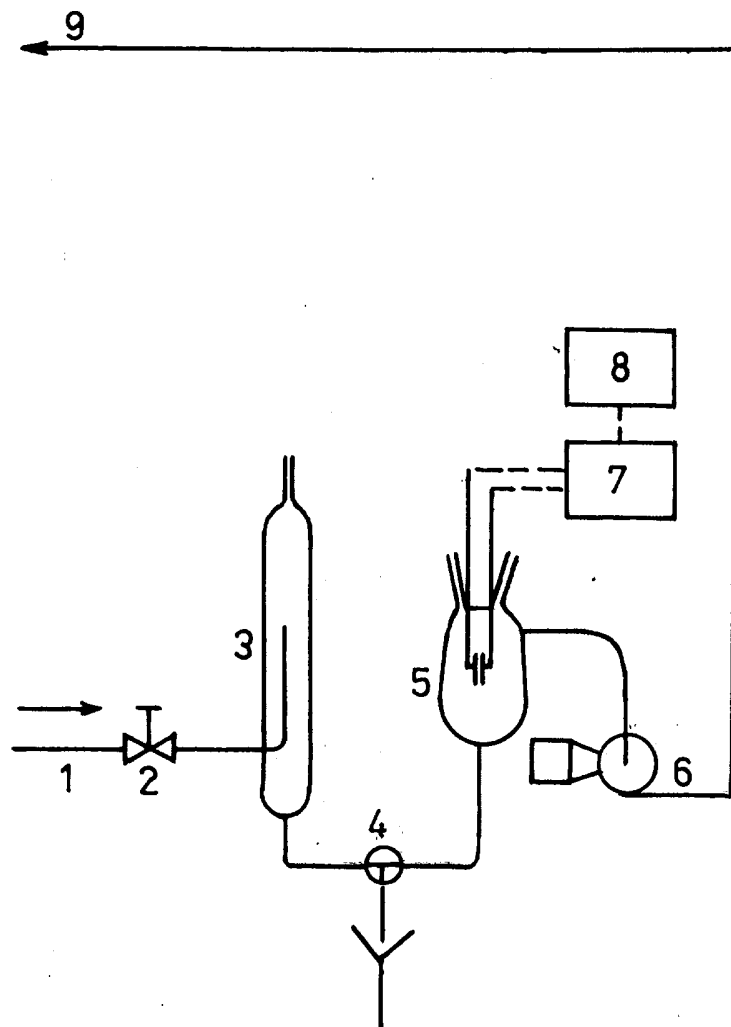
Tuto metodu univerzální lineární kalibrace, nezávislé na absolutní hodnotě koncentrace, kdy kalibraci určujeme pouze směrnicí přímky, lze použít i pro měření diferencí nasycení v jednotlivých odběrových místech aparatury.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

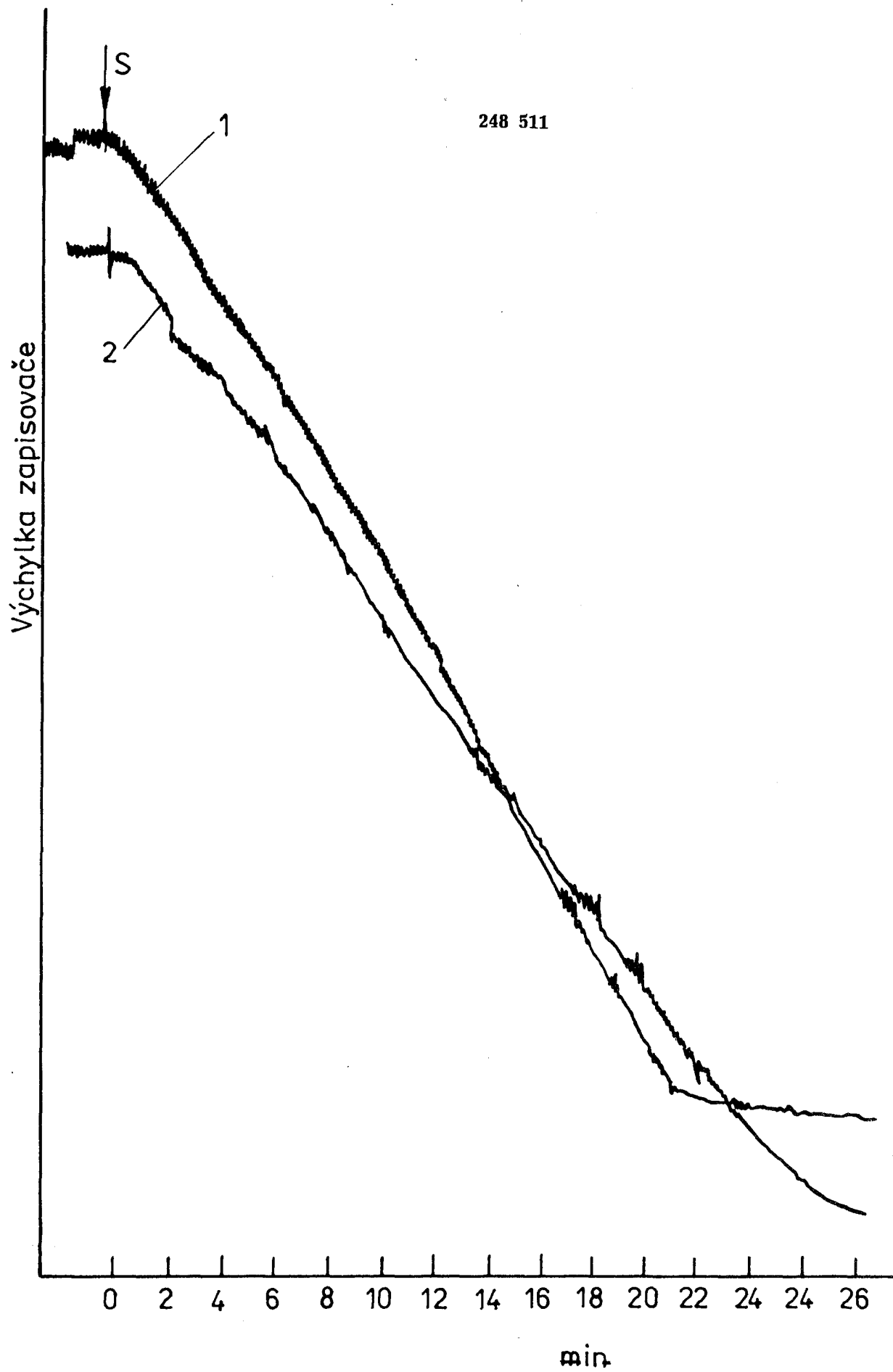
248 511

1. Způsob měření stupně konverze hydroxidu sodného nebo draselného v roztoku na uhličitán při absorpci oxidu uhličitého obsaženého v plynu přicházejícím do kontaktu s tímto roztokem pomocí konduktometru, vyznačený tím, že měřený roztok hydroxidu z absorpčního zařízení se odvětvuje přes separátor bublin do konduktometrické cely, kde se průtokem mezi dvěma platinovými elektrodami potaženými platinovou černí měří elektrolytická vodivost roztoku a odtud se roztok odvádí přepadem zpět pomocí čerpadla do absorpčního zařízení, přičemž počáteční hodnota koncentrace hydroxidu v roztoku, která je jen přibližně známa a pohybuje se v rozmezí poloviny řádu, se pomocí kalibračního potenciometru nebo jiného ovládacího prvku konduktometru nastaví při každém měření vždy na stejnou výchozí číselnou hodnotu vodivosti a stupeň konverze hydroxidu na uhličitán se pak odečte z kalibračního grafu zkonstruovaného jednou pro jakoukoli diskrétní počáteční koncentraci hydroxidu lišící se maximálně o půl řádu od všech počátečních koncentrací souboru měření, pro které má být kalibrace.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že po odečtení poslední měřené hodnoty se roztok hydroxidu dále sytí oxidem uhličitým konstantní rychlostí při současném zaznamenávání časového průběhu signálu konduktometru a zlom na zaznamenávané křivce vodivosti, odpovídající 100 % konverzi se potom spojí pomocí přímky s počátečním čtením konduktometru, které odpovídá 0 % konverze a celý tento interval se potom lineárně interpoluje, čímž je kalibrace určena i bez kalibračních standardů.

3 výkresy

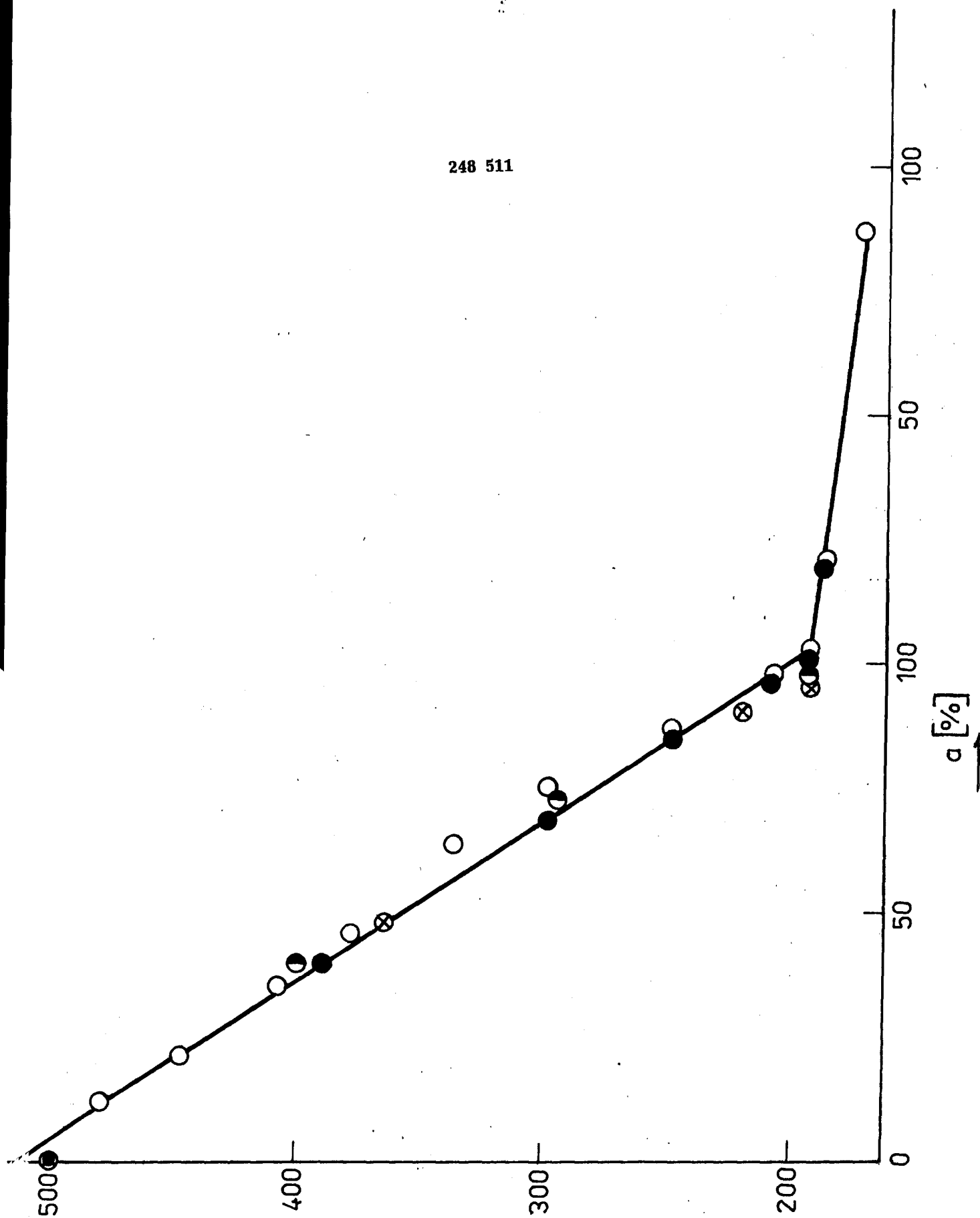


Obr. 1



Obr. 2

248 511



Obr. 3

dlky stupnice konduktometru